

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-148023

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

C08L101/08

C08K 3/36

C08K 5/36

C08L 33/02

C08L 51/02

(21)Application number : 09-314915

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 17.11.1997

(72)Inventor : IIDA SEIICHIRO

KATO SUEICHI

ITO KIICHI

(54) HIGHLY WATER-ABSORPTIVE POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly water-absorptive polymer composition having improved time stability against the body fluid and capable of suppressing odor by sulfur-containing reducing agent(s) as well as offensive odor caused by the body fluid.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) a highly water-absorptive polymer having cross linkage structure and containing carboxyl groups and/or carboxylate groups as component(s) of the polymer. (B) sulfur-containing reducing agent(s), and (C) a silicate compound complex containing SiO₂ at 30-80 wt.%, at a (B+C)/A weight ratio of 0.5-10% and a B:C weight ratio of 9:1 to 1:9.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-148023

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I
C08L101/08		C08L101/08
C08K 3/36		C08K 3/36
5/36		5/36
C08L 33/02		C08L 33/02
51/02		51/02
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全8頁)		
(21) 出願番号	特願平9-314915	(71) 出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月17日	(72) 発明者 飯田 誠一郎 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者 加藤 末一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者 伊藤 喜一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
		(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 高吸水性ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 対体液経時安定性が改善され、硫黄含有還元剤から発生したイオウ臭を、更に体液に起因する悪臭をも抑制する高吸水性ポリマー組成物の提供。

【解決手段】 (A) 架橋構造を有し、且つカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマー、(B) 硫黄含有還元剤及び(C) SiO₂を30～80重量%の範囲で含有する複合ケイ酸塩化合物からなり、(A) 100重量部に対して(B)と(C)の合計量が0.5～10重量部であり、且つ(B)と(C)の配合割合が重量比で90:10～10:90である高吸水性ポリマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 架橋構造を有し、且つカルボキシ基及び／又はカルボキシレート基を重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマー、(B) 硫黄含有還元剤及び (C) SiO_2 を 30～80 重量% の範囲で含有する複合ケイ酸塩化合物からなり、(A) 100 重量部に対して (B) と (C) の合計量が 0.5～10 重量部であり、且つ (B) と (C) の配合割合が重量比で 90:10～10:90 である高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 2】 高吸水性ポリマー (A) が、ポリアクリル酸塩架橋物、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物及びポリアクリロニトリル架橋物の加水分解物から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 3】 硫黄含有還元剤がチオ硫酸塩、亜硫酸、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、硫化物、水硫化物及びメルカプタンから選ばれた少なくとも一種である請求項 1 又は 2 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 4】 硫黄含有還元剤がチオ硫酸塩、亜硫酸、亜硫酸塩及び亜硫酸水素から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 又は 2 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 5】 複合ケイ酸塩化合物の組成比が、 SiO_2 が 30～80 重量%、 Al_2O_3 、 ZnO 、 Ag_2O の群から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物が 20～70 重量% である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 6】 複合ケイ酸塩化合物の組成比が、 SiO_2 が 30～80 重量%、 Al_2O_3 、及び／又は ZnO が 20～70 重量% である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 7】 複合ケイ酸塩化合物の組成比が、 SiO_2 が 30～80 重量%、 ZnO が 20～70 重量% である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高吸水性ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高吸水性ポリマー組成物に関するものである。詳しくは、硫黄含有還元剤及び特定の複合ケイ酸塩化合物を配合してなる高吸水性ポリマー組成物に関するものである。本発明の高吸水性ポリマー組成物は、高吸水性ポリマー組成物の本来の吸水性能を損なうことなく、吸水後のゲルの経時安定性を改善し、更に消臭機能を合わせ持つことによりアンモニア、イオウ臭等の悪臭物質の発生を強く押さえることができる。このため尿、血液、汗等の体液に対して非常に有効であり、子供用／大人用紙おむつや生理用品、更に各種パッド等の衛生材料として、有効に使用することが

できる。

【0002】

【従来の技術】 近年、高吸水性ポリマーは生理用品や使い捨て紙おむつ等の衛生分野のみならず、止水材、結露防止剤、鮮度保持材、溶剤脱水剤等の各種産業用品、更には緑化、農園芸分野にも実用化されており、その応用範囲は更に拡大しつつある。これら応用分野の中でも生理用品、使い捨て紙おむつや失禁パット等の衛生用品は、最近、使用材料の改良、立体的裁断、各種のギャザー等により装着感が改良され、その装着時間が長くなりつつある。

【0003】 高吸水性ポリマーは尿、経血、汗等の体液を吸液するとゲル状になるが、ゲルは時間の経過と共に劣化、分解して強度を失い、同時にゲルの表面、内部がべとつくようになってくる。即ち、体液吸収ゲルの保液性には経時的に低下する。このことに起因する衛生用品使用時の液漏れ、装着感の悪化といった問題は最近の装着時間の長時間化に伴い、深刻なものとなってきている。

【0004】 ゲル安定性を改良する方法としては、例えば高吸水性ポリマーの架橋密度を高める方法が考えられるが、この場合、ポリマーの吸水能が低下するという問題がある。また、特開昭 63-118375 号公報にはポリマー中に含酸素還元性無機塩及び／又は有機酸化防止剤を含有させる方法、特開昭 63-153060 号公報には酸化剤を含有させる方法、特開昭 63-127754 号公報には酸化防止剤を含有させる方法、特開昭 63-272349 号公報には硫黄含有還元剤を含有させる方法、特開平 1-275661 号公報にはホスフィン酸基又はホスホン酸基含有アミン化合物又はその塩を含有させる方法、等々が提案されている。

【0005】 上記の改善方法の中で、特開昭 63-118375 号公報、特開昭 63-127754 号公報記載の硫黄含有還元剤を使用する方法は、高安全性且つ低価格で高吸水性ポリマーのゲル経時安定性が改善される優れた方法である。しかし、硫黄成分を必須成分とするため、体液を吸収した直後に、二酸化硫黄やメルカプタン等の硫黄特有の悪臭を発生する。特にゲル経時安定性を向上させるために、高吸水性ポリマーに対して 0.5 重量% 以上の硫黄含有還元剤を添加した場合は上記傾向が顕著となり、本方法で調製された高吸水性ポリマー組成物を衛生材料に使用する際の大きな問題点となっていた。

【0006】 また、体液から発生する悪臭物質を取り除く方法として、特開昭 59-105448 号公報には活性炭を含有させる方法、特開昭 60-158861 号公報にはツバキ科植物の葉抽出物を含有させる方法、特開平 1-5546 号公報、特開平 1-5547 号公報には特定金属の酸化物を含有させる方法、特開平 2-41155 号公報には製茶を含有させる方法、特開平 5-27

7143号公報には金属錯体を含有させる方法、等々が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらいずれの方法においても、ポリマー粉体状態では悪臭物質を幾分取り除くことはできるが、体液等を吸収しゲル化した後では消臭性能が大きく低下する問題点を有している。また、これらのいずれの方法においても、吸液ゲルの経時安定性には効果が殆ど見られない。本発明は、上記の硫黄含有還元剤を含有する高吸水性ポリマーにおける上記悪臭物質の発生に係わる問題点の解決を図るものであり、本高吸水性ポリマー組成物本来の吸水性能、対体液経時安定性を維持しつつ、更に体液を吸液した直後に硫黄含有還元剤から発生するイオウ臭を抑制することができる高吸水性ポリマー組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる背景下更に鋭意検討を重ねた結果、高吸水性ポリマーに硫黄含有還元剤の他に、特定の複合ケイ酸塩化合物（以下、複合ケイ酸塩ということがある）を配合することにより、体液の経時安定性に優れ、吸液直後に発生するイオン臭が抑制でき、更に上記ポリマー組成物が、粉体及び体液を吸収したゲル状態で、体液から発生する悪臭物質を除去する能力、即ち、消臭能力をも有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明の要旨は、(A) 架橋構造を有し、且つカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマー、(B) 硫黄含有還元剤及び(C) SiO_2 を30～80重量%の範囲で含有する複合ケイ酸塩化合物からなり、(A) 100重量部に対して(B)と(C)の合計量が0.5～10重量部であり、且つ(B)と(C)の配合割合が重量比で90:10～10:90である高吸水性ポリマー組成物、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】(1) 高吸水性ポリマー組成物<高吸水性ポリマー(A)>本発明に用いられる高吸水性ポリマーとしては架橋構造を有し、重合体の構成成分としてカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を有する高吸水性ポリマーであればいかなるものでも使用でき、重合体の種類及び重合方法は問わない。中でもポリアクリル酸塩架橋物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体架橋物、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体の加水分解物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物及びポリアクリロニトリル架橋体の加水分解物が好適な例として挙げられる。上記以外でもアクリル酸で架橋されたポリエチレンオキサ이드、ナトリウ

ムカルボキシセルロースの架橋物、無水マレイン酸塩-イソブチレン、アクリル酸にマレイン酸塩、イタコン酸塩、2-アクリルアミド-2メチルスルホン酸塩、2-アクロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のモノマーを共重合させたものを例示することができる。高吸水性ポリマー中の上記カルボキシレート基の塩の型としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、中でもアルカリ金属塩が好適である。

【0011】上記の高吸水性ポリマーは一般的にはアクリル酸(塩)や無水マレイン酸(塩)等カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を有する重合性単量体を水、ラジカル重合開始剤、架橋剤存在下又は不存在下で公知の水溶液重合法、溶液重合法、逆相懸濁重合法により重合して得られる。例えば、特公昭60-25045号、特開昭57-158210号、特開昭57-21405号、特公昭53-46199号、特開昭58-71907号、特開昭55-84304号、特開昭56-91837号、特開平2-49002号、及び特開昭62-62807号各公報等々に記載の方法により製造することができる。

【0012】本発明に用いる高吸水性ポリマーが有する架橋構造は内部架橋又は表面架橋であるが、内部架橋は重合前又は重合後、架橋剤をポリマー内部に均一に分散させ、ポリマー内部を均一に架橋せしめてなるものである。一方、この内部架橋は架橋剤を使用しなくても例えば重合時の熱による重合性単量体自身に由来する自己架橋も含まれる。架橋剤を用いる方法としては、例えば架橋剤として分子内に二重結合を二個以上有し、重合性単量体と共重合性を示すもの或いは分子内に重合性単量体中の官能基、例えばカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基と重合中或いは重合後の乾燥時に反応しうるような官能基を二個以上有するものが挙げられる。前者の架橋剤の一例を挙げればN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルфтаレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルホスフェート等が挙げられる。また、後者の架橋剤の一例を挙げると、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジ又はポリグリシジルエーテル等が挙げられる。更に前者と後者の両機能を備えたものとして、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタアクリレート等が挙げられる。上記の高吸水性ポリマーは一般に重合物は水を含んだゲルとして得られるが、通常この含水ゲルはこのまま、或いは不活性溶媒との共沸等により脱水され、必要に応じて粉碎/分級等が行われて製品とな

る。

【0013】本発明の表面架橋は高吸水性ポリマーの粒子の内部を処理するものではなく、製造プロセスの過程又は製品に対し表面を架橋したり疎水変成したりして改質することを意味する。このような表面架橋に使用する架橋剤としては、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基と反応しうる二個以上の官能基を有する架橋剤であれば、いずれも使用することができる。例えば、ポリグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、アルデヒド化合物、イソシアネート化合物等が使用できるが、特にポリグリシジルエーテル類が一般的である。これらの架橋剤の使用量及び添加方法は特に限定されないが、通常、ポリマーに対して0.005～5重量%の範囲で使用される。上記の架橋剤に加えて水酸化アルミニウム等の多価金属塩や、下記シラン化合物も表面架橋に使用することができる。

【0014】

【化1】 $X(R)_mSi(Y)_n$

【0015】(式中、Xは高吸水性ポリマー中のカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基と反応しうる官能基を表し、Rは炭化水素基を表し、Yは加水分解基を表す。また、mは0、1又は2である。)

具体的には、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0016】多価金属化合物としてはMg、Ca、Ba、Zn等の二価金属化合物、Al、Fe等の三価金属化合物で、具体的には硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム等が使用される。これらの化合物の使用量及び添加方法は特に限定されるものではないが、通常使用量として、ポリマーに対し0.001～10重量%である。

【0017】これ等の化合物で高吸水性ポリマーの表面を処理すると、表面のポリマーと反応して、これ等の化合物が疎水化変成したり、場合によっては架橋が生じたりして表面を疎水化し、粒子の融着を防止し、吸水速度を大きくすることができる。また、本発明で使用される高吸水性ポリマーの平均粒子径としては、通常10～2000 μ m、好ましくは50～1000 μ mである。

【0018】<硫黄含有還元剤(B)>本発明で使用される硫黄含有還元剤としては、還元作用を有する硫黄含有化合物であれば特に制限はなく、例えば硫化アンモニウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウム等の硫化物；水硫化ナトリウムに代表される水硫化物；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩；亜硫酸；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等の亜硫酸水素塩；ハイドロサルファイト等の亜二チオン酸塩；メルカプトエタノール、システイン、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン類等のメルカプタン類等がある。上記硫黄含有還元剤の中で、安全性、価格及び添加効果等の面からチオ硫酸塩、亜硫酸、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩が好ましい。

【0019】硫黄含有還元剤及び複合ケイ酸塩化合物の使用量は、使用する高吸水性ポリマーの種類、性状、平均粒径によって異なるが、一般的には高吸水性ポリマー100重量部に対して複合ケイ酸塩との合計量で0.5～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

0.5重量部未満の添加量では効果の発現が不十分であり、10重量部超過では効果が飽和する。また、硫黄含有還元剤と複合ケイ酸塩の配合割合は、重量比で10:90～90:10、好ましくは30:70～70:30である。上記割合より硫黄含有還元剤化合物の割合が多すぎた場合、対体液経時安定性は改善されるもの、悪臭が減少せず好ましくない。また、上記割合より複合ケイ酸塩の割合が多すぎた場合、ゲル経時安定性が改善されず本発明の意図からは外れる。

【0020】<複合ケイ酸塩化合物(C)>本発明で使用される複合ケイ酸塩化合物としては、 SiO_2 を30～80重量%の組成比で含有し、メルカプタン、二酸化硫黄、硫化水素類等のイオウ臭、更にアンモニア、メチルアミン等の悪臭に対し総合的な消臭機能を有する限りは、どのような組成の複合ケイ酸塩でも使用可能である。 SiO_2 の組成比が80%を上回る場合は、アンモニアの消臭は優れるものの、硫化水素、メルカプタン、二酸化硫黄等の硫黄系悪臭成分に対して効果を示さない。本発明の意図からは外れる。更に、 SiO_2 の組成比が、30%を下回る場合は、高吸水性ポリマー流動性、吸湿性等の粉体特性が悪化する惧れがあるので好ましくない。

【0021】複合ケイ酸塩化合物における SiO_2 以外の酸化物成分としては、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Ag_2O 等が挙げられる。これらの内で ZnO 、 Al_2O_3 の二成分が消臭性能やケイ酸塩化合物の色相の面から好ましく、更に中でも ZnO が一番好ましい。上記複合ケイ酸塩の平均粒子径は小さい方が好ましく、例えば50 μ m以下、特に10 μ m以下が表面積が増加するので好ましい。

【0022】(2) 高吸水性ポリマー組成物の製造
本発明の高吸水性ポリマー組成物を得る方法としては特に制限はなく、上記の高吸水性ポリマーに、上記の硫黄含有還元剤及び複合ケイ酸塩を所定量を均一に添加分散又は含浸させることにより得られることができる。添加分散又は含浸は、従来公知の任意の方法ないしは手段により行うことができ、一般的に粉末混合或いは固液混合に用いられる混合機、例えば攪拌翼の付いた槽形混合機、転動式混合機、流動式混合機、気流型混合機、振動型混合機、高速回転パドル機を用いて容易に行うことができる。また場合によっては、高吸水性ポリマーの重合、熟成、脱水、表面改質、造粒等の工程中に添加分散、又は含浸させてもよい。

【0023】含浸させる場合の溶媒としては該粉体が溶解可能な液体であれば、水、各種アルコール等の極性溶媒或いは脂肪族、脂環族炭化水素等の非極性溶媒のいずれでもよい。また、硫黄含有還元剤及び複合ケイ酸塩は同一工程で高吸水性ポリマーに添加分散又は含浸してもよいし、別々の工程で該ポリマーに添加分散又は含浸しても差支えない。更には繊維基材等の他の素材を介して互いに非接触の状態で混合されていても差支えない。混合若しくは含浸する場合の温度は、一般的に常温～150℃、好ましくは常温～50℃である。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例によって得られた高吸水性ポリマーの後述の特性値は下記の方法により測定したものである。(吸水能) 高吸水性ポリマー約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋(20cm×10cmの大きさ)に入れ、500ccの人工尿に30分浸漬する。その後ナイロン袋を引き上げ、15分水切りした後、重量を測定し、ブランク補正し吸水能を算出した。

【0025】尚、人工尿の組成は以下の通りである。

尿素	1.94%
塩化ナトリウム	0.80%

対象悪臭	溶液組成/添加量	検知管
アンモニア	0.05 重量%エタノール溶液 200μl	3L
メチルアミン	0.1 重量%水溶液 400μl	180
t-ブチルメルカプタン	0.1 重量%水溶液 400μl	70L

更に、ブランクテストでの各悪臭物質濃度を下に示す。

対象悪臭	濃度 (ppm)
アンモニア	40
メチルアミン	50
t-ブチルメルカプタン	5.0

【0030】<ゲル消臭性試験>ゲル経時安定性試験で
使用した膨潤ゲルの臭いを成人五人の臭覚で判定した。
本試験で採用した評価基準を下に示す。

塩化カルシウム	0.06%
硫酸マグネシウム	0.11%
純水	97.09%

【0026】<イオウ臭気試験>容量約500mlのガラス製容器を用意し、容器底に高吸水性ポリマー1gを入れ、上記組成の人工尿を吸収させ密栓した。10分後、栓を開け、臭気を測定した。ブランクとして高吸水性ポリマーなしでの測定も行った。測定者の個人差を考慮し、成人五人で評価した。本試験で採用した評価基準を下に示す。

評価	段階
無臭	0
イオウ臭を感じる	1
イオウ臭を強く感じる	2

成人五人の評価の平均値を以って消臭効果を評価した。

【0027】<ゲル経時安定性試験>50mlのプラスチック製容器に入れた高吸水性ポリマー1gに成人の尿(成人五名の尿を混合)を25g吸収させ密栓した後、設定温度40℃にて恒温槽中に16時間放置した。膨潤ゲルを取り出し、手触り及びゲルの様子で安定性を評価した。安定性の尺度は次の三段階とした。

○…膨潤粒子はそのままの形状を示し、触った感触が固い。

△…溶解まで至らないが、膨潤粒子の形状が不明瞭で触った感触が柔らかい。

×…溶解が一部生じ、液状のものが見られる。触った感触が粘性液体に近い。

【0028】<ポリマー粉体消臭性試験>容量約500mlのガラス製容器を三個用意し、それぞれの容器に高吸水性ポリマー1gを入れ、更に下記に示す悪臭含有溶液をガラス容器一個につき一種、所定量注入し、密栓をして3時間放置した。3時間後に各悪臭物質用のガステック検知管を用いて悪臭濃度を測定した。ブランクとして高吸水性ポリマーなしでの測定も行った。それぞれ使用した悪臭物質溶液の組成/添加量、更に使用した検知管を下に示す。

【0029】

評価	段階
無臭	0
やっと感知できる	1
臭いが分かる	2
臭いが楽に感知できる	3
強く臭う	4
強烈に臭う	5

5人の評価の平均値を以って消臭効果を評価した。後述の実施例及び比較例においては、下記の高吸水性ポリマ

ー及び複合ケイ酸塩を使用した。

【0031】高吸水性ポリマー (a1)

攪拌機、還流冷却器、温度管、窒素ガス導入管を付設した容量5000mlの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン1210gを入れ、ソルビタンモノステアレート9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで、溶存酸素を追い出した。別に、容量2000mlのビーカー中でアクリル酸350gを外部より冷却しながらこれに水727.7gに溶解した143.1gの純度95%の水酸化ナトリウムを加えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として35重量%に相当する。次いで、これにN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.37g、過硫酸カリウム0.94gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。前記の四つ口丸底フラスコの内容物にこの容量2000mlのビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後には75℃に達した。次いで、攪拌しながら3時間反応させた後、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした高吸水性ポリマー400gが得られた。

【0032】このようにして得られた乾燥ポリマー100gを500mlナス型フラスコに入れ、次いでシクロヘキサン122.5gを加えてスラリーとした。このスラリーを攪拌しながら水22.5gにγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.44gを分散させた液を添加し、室温で30分間攪拌した。次いで105℃油浴中に30分間浸漬した後、同油浴温度を保持しながら蒸発乾固させ、乾燥ポリマー95gを得た。

【0033】高吸水性ポリマー (a2)

前述、高吸水性ポリマー (A) において、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.8gを用いて、乾燥ポリマー958gを得た。

高吸水性ポリマー (a3)

澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物 (他社品A) を使用した。

【0034】高吸水性ポリマー (a4)

ポリアクリル酸塩架橋物 (他社品B) を使用した。

高吸水性ポリマー (a5)

ポリアクリル酸塩架橋物 (他社品C) を使用した。

複合ケイ酸塩 (c1)

アルミノケイ酸亜鉛 (商品名: ミズカナイトHP、水澤化学工業 (株) 製、乾燥時の成分及びその含有量: SiO₂ 52重量%、ZnO 38重量%、Al₂O₃ 10重量%) を使用した。

【0035】複合ケイ酸塩 (c2)

二酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、過硫酸カリウムの複合物 (商品名: ミズカナイトAP、水澤化学工業 (株) 製、乾燥時の成分及び含有量: SiO₂ 49.7重量%、ZnO 36.3重量%、Al₂O₃ 9.5重量%、K₂S₂O₈ 9.5重量%) を使用した。

複合ケイ酸塩 (c3)

二酸化ケイ素、酸化亜鉛の混合物 (商品名: シュークレンズKD-211S、ラサ工業 (株) 製、乾燥時の成分及び含有量: SiO₂ 73.2重量%、ZnO 26.8重量%) を使用した。

【0036】実施例1~34

上記 (a1) ~ (a5) の高吸水性ポリマーに硫黄含有還元剤及び複合ケイ酸塩を加え、Vブレンダー (簡井理化学器機株式会社製、S-5型) を用いて30分間室温にて均一に混合し、高吸水性ポリマー組成物を得た。使用した高吸水性ポリマー、硫黄含有還元剤化合物及び複合ケイ酸塩の種類並びに使用量は、第1表に示される通りである。得られた高吸水性ポリマー組成物につき上記の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0037】比較例1~10

硫黄含有還元剤化合物及び複合ケイ酸塩のいずれか一方のみを添加し、上記実施例と同様の操作にて混合して得た高吸水性ポリマー組成物、及びこれらの化合物のいずれをも添加していない高吸水性ポリマー組成物自体につき上記の測定を行った。使用した高吸水性ポリマー、硫黄含有還元剤化合物及び複合ケイ酸塩の種類並びに使用量を第1表に、測定結果を第2表に示す。第2表から示される結果より明らかなように、本発明による高吸水性ポリマー組成物は吸水性能及びゲル経時安定性を損なうことなく、硫黄含有還元剤から発生したイオウ臭を抑制し、更に粉体/ゲル状態で体液起因の悪臭物質の発生を起因できることが分かる。

【0038】

【表1】

第1表

No	高吸水性ポリマー 及び使用量	硫黄含有還元剤		複合ケイ酸塩	
		種 類	使用量(g)	種 類	使用量(g)
実施例 1	高吸水性ポリマー(a1)100g	チオ硫酸ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c1)	3
実施例 2	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c2)	3
実施例 3	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c3)	3
実施例 4	同上	亜硫酸水素ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c1)	3
実施例 5	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c2)	3
実施例 6	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c3)	3
実施例 7	同上	亜硫酸ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c1)	3
実施例 8	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c2)	3
実施例 9	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c3)	3
実施例 10	同上	亜硫酸ナトリウム	6	複合ケイ酸塩(c3)	6
実施例 11	同上	亜硫酸ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c3)	6
実施例 12	同上	亜硫酸ナトリウム	6	複合ケイ酸塩(c3)	3
実施例 13	高吸水性ポリマー(a2)100g	亜硫酸ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c1)	3
実施例 14	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c2)	3
実施例 15	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c3)	3
実施例 16	高吸水性ポリマー(a3)100g	亜硫酸ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c1)	3
実施例 17	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c2)	3
実施例 18	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c3)	3
実施例 19	高吸水性ポリマー(a4)100g	亜硫酸ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c1)	3
実施例 20	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c2)	3
実施例 21	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c3)	3
実施例 22	高吸水性ポリマー(a5)100g	亜硫酸ナトリウム	3	複合ケイ酸塩(c1)	3
実施例 23	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c2)	3
実施例 24	同上	同上	3	複合ケイ酸塩(c3)	3

【0039】

【表2】

第1表(つづき)

No	高吸水性ポリマー 及び使用量	硫黄含有還元剤		複合ケイ酸塩	
		種 類	使用量(g)	種 類	使用量(g)
比較例 1	高吸水性ポリマー(a1)100g	チオ硫酸ナトリウム	3	—	0
比較例 2	同上	亜硫酸水素ナトリウム	3	—	0
比較例 3	同上	亜硫酸ナトリウム	3	—	0
比較例 4	同上	—	0	複合ケイ酸塩(c1)	3
比較例 5	同上	—	0	複合ケイ酸塩(c2)	3
比較例 6	同上	—	0	複合ケイ酸塩(c3)	3
比較例 7	同上	—	0	—	0
比較例 8	高吸水性ポリマー(a2)100g	—	0	—	0
比較例 9	高吸水性ポリマー(a3)100g	—	0	—	0
比較例 10	高吸水性ポリマー(a4)100g	—	0	—	0
比較例 11	高吸水性ポリマー(a5)100g	—	0	—	0

【0040】

【表3】

第2表

No.	吸水能 (g/g-ポリマー)	イオウ臭	ゲル 経時 安定性	粉体消臭性			ゲル消臭性
				アンモニア	トリメチルアミン	t-ブチルメルカプタン	
実施例1	41	0.6	○	4	17	2.5	2.4
実施例2	40	0.8	○	4	18	2.4	2.8
実施例3	39	0.6	○	3	16	2.6	2.6
実施例4	40	0.8	○	4	16	2.5	3
実施例5	41	0.8	○	4	17	2.6	2.8
実施例6	40	0.8	○	4	18	2.4	2.6
実施例7	39	0.8	○	4	19	2.6	2.4
実施例8	42	0.6	○	3	16	2.5	3
実施例9	41	0.8	○	3	18	2.4	3.2
実施例10	40	0.6	○	2	13	2	2.2
実施例11	41	0.6	○	2	12	2.1	2.6
実施例12	40	0.8	○	3	16	2.6	2.8
実施例13	37	0.6	○	3	17	2.7	3
実施例14	36	0.8	○	4	18	2.6	2.8
実施例15	35	0.6	○	4	17	2.7	2.6
実施例16	31	0.8	○	4	17	2.8	3.2
実施例17	30	1	○	5	18	2.6	3.4
実施例18	29	0.6	○	3	18	2.6	3.6
実施例19	35	0.8	○	4	21	2.7	3.4
実施例20	36	0.8	○	5	20	2.6	3.2
実施例21	37	1	○	4	18	2.8	3.4
実施例22	45	1	○	4	17	2.7	3.6
実施例23	46	1	○	4	19	2.6	3.2
実施例24	44	1	○	4	18	2.7	3.4

【0041】

【表4】

第2表(つづき)

No.	吸水能 (g/g-ポリマー)	イオウ臭	ゲル 経時 安定性	粉体消臭性			ゲル消臭性
				アンモニア	トリメチルアミン	t-ブチルメルカプタン	
比較例1	41	1.6	○	17	35	4.8	3.8
比較例2	40	1.6	○	16	34	4.7	3.8
比較例3	41	1.6	○	18	37	4.8	3.6
比較例4	41	0	△~×	4	15	2.6	4.4
比較例5	41	0	△~×	3	14	2.5	4.6
比較例6	40	0	△~×	4	16	2.4	4.4
比較例7	41	0	△~×	17	34	4.6	4.8
比較例8	36	0	△~×	21	38	4.7	4.6
比較例9	31	0	△~×	22	37	4.8	4.4
比較例10	36	0	△~×	20	39	4.8	4.8
比較例11	44	0	△~×	19	36	4.7	4.2

【0042】

【発明の効果】本発明による高吸水性ポリマー組成物は、高吸水性ポリマー本来の吸水性能を損なうことなく、硫黄含有還元剤から発生したイオウ臭を抑制し、更

に体液に起因する悪臭をも抑制することが分かる。従って、本発明の高吸水性ポリマー組成物は、紙おむつや生理用ナプキン、その他各種パッド等の衛生材料の分野において特に好適に用いることができる。